

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 10 janvier 2003 (10.01.03)	
Demande internationale no PCT/FR02/00122	Référence du dossier du déposant ou du mandataire SP 19070 PA
Date du dépôt international (jour/mois/année) 14 janvier 2002 (14.01.02)	Date de priorité (jour/mois/année) 15 janvier 2001 (15.01.01)
Déposant L'ALLORET_Florence etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:  
22 juillet 2002 (22.07.02)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 338.87.40	Fonctionnaire autorisé Zakaria EL KHODARY no de téléphone: (41-22) 338 8240
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

POULIN, Gérard  
c/o BREVALEX  
3, rue du Docteur Lancereaux  
F-75008 PARIS  
FRANCERECEIVED  
AUG 29 2002  
TECH CENTER 1600/2900

Date d'expédition (jour/mois/année) 21 mars 2002 (21.03.02)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire SP 19070 PA	
Demande internationale no PCT/FR02/00122	Date du dépôt international (jour/mois/année) 14 janvier 2002 (14.01.02)

## 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant    ☐ l'inventeur    ☐ le mandataire    ☐ le représentant commun

Nom et adresse L'ALLORET 43 rue Boussingault F-75013 PARIS FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

## 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne    ☒ le nom    ☐ l'adresse    ☐ la nationalité    ☐ le domicile

Nom et adresse L'ALLORET_Florence 43 rue Boussingault F-75013 PARIS FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

## 3. Observations complémentaires, le cas échéant:

## 4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur    ☒ aux offices désignés concernés  
☒ à l'administration chargée de la recherche internationale    ☐ aux offices élus concernés  
☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international    ☐ autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Paulette BOCCARD (Fax 338.87.40) no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>SP 19070 PA</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 02/ 00122</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>14/01/2002</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>15/01/2001</b>
Déposant <b>L'OREAL</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilies.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

#### 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

#### 4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

#### 5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

#### 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



10070911

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 juillet 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 02/055051 1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/48,  
7/032, 7/021

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; c/o BREVALEX, 3, rue  
du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00122

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
14 janvier 2002 (14.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :  
01/00481 15 janvier 2001 (15.01.2001) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; Société Anonyme, 14 rue Royale,  
F-75008 PARIS (FR).

(71) Déposant (*pour US seulement*) : L'ALLORET, Florence  
[FR/FR]; 43 rue Boussingault, F-75013 PARIS (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : MAMANE,  
Maurice [FR/FR]; 20 rue Etienne Dolet, F-94600 CHOISY  
LE ROI (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS, IN PARTICULAR COSMETIC, WITH OPTICAL PROPERTY

(54) Titre : COMPOSITIONS A EFFET OPTIQUE, NOTAMMENT COSMETIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition comprising an aqueous phase, said aqueous phase including at least a compound with optical property selected in particular among fillers, pigments, mother-of-pearls, tightening agents, matting agents and their mixtures, and a polymer including water-soluble units and units having in water a lower critical solution temperature LCST, the solution temperature by heating in aqueous solution of said units at LCST ranging between 5 and 40 °C for a mass concentration in water of 1 to 25 % of said units. The invention also concerns the use of said polymers to suppress or reduce the surface bonding power and maintain the stability of a film obtained from a composition with optical property containing them. The inventive compositions with optical property can be in the form of emulsions or dispersions and are compositions essentially for topical use and in particular cosmetic or pharmaceutical.

(57) Abrégé : Composition cosmétique comprenant une phase aqueuse, ladite phase aqueuse comprenant au moins un composé à effet optique choisi notamment parmi les charges, les pigments, les nacrés, les agents tenseurs, les polymères matifiants et leurs mélanges, et un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités présentant dans l'eau une température inférieure critique de démixtion LCST, la température de démixtion par chauffage en solution aqueuse desdites unités à LCST étant de 5 à 40°C pour une concentration massique dans l'eau de 1 % à 25% desdites unités. Utilisation de ces polymères pour annuler ou diminuer le pouvoir collant superficiel et maintenir la tenue d'un film ou dépôt obtenu à partir d'une composition à effet optique les contenant. Les compositions à effet optique selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'émulsions ou de dispersions et sont essentiellement des compositions pour une application topique et notamment cosmétique ou pharmaceutique.

WO 02/055051 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

COMPOSITIONS A EFFET OPTIQUE,  
NOTAMMENT COSMETIQUES

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à des compositions à effet optique. L'invention a également trait à l'utilisation de polymères spécifiques en particulier pour améliorer la tenue de dépôts ou films obtenus à partir de ces compositions à effet optique.

Les compositions à effet optique selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'émulsions ou de dispersions et sont essentiellement des compositions pour une application topique et notamment cosmétique.

Le domaine technique de l'invention peut être défini de manière générale comme celui des compositions à effet optique.

Les compositions à effet optique sont, par exemple, dans le domaine cosmétique, des produits de maquillage ou de soin apportant, après application une modification de l'aspect du visage ou du corps appréciable de façon visuelle. Citons parmi ces compositions les fonds de teint, les mascaras et les produits apportant de la couvrance ou du "Soft Focus".

Les propriétés optiques (aspect visuel, couvrance, couleur, matité) de ces compositions après application sur la peau ou sur des fibres kératiniques diminuent avec le temps, et particulièrement dans des conditions climatiques chaudes et humides. La modification du dépôt ou film cosmétique induit par l'humidité et la

chaleur peut se traduire par une perte des propriétés de non-transfert, et/ou des changements visuels indésirables liés à la mauvaise tenue de ce dépôt.

En outre, ces produits ou compositions ou formules  
5 à effet optique, qui sont, à température ambiante, généralement sous forme fluide ou gélifiée, présentent de nombreuses limites quant à leur utilisation. En effet :

- les formules fluides sont difficiles à appliquer  
10 en raison de leur faible viscosité qui provoquent des coulures lors de leur application ;

- les formules gélifiées sont obtenues à l'aide de gélifiants hydrophiles, tels que les acides polyacryliques réticulés, en particulier les dérivés  
15 commercialisés sous le nom de CARBOPOL®, qui limitent les formes galéniques que l'on peut obtenir.

En d'autres termes, si l'on souhaite à l'heure actuelle disposer d'un gel agréable à appliquer sur la peau, on doit obligatoirement faire appel à une  
20 composition qui est, elle-même, gélifiée avec tous les inconvénients associés. La variété des textures, que peut revêtir une composition à effet optique susceptible de donner un gel lors de son application sur la peau, est donc extrêmement limitée.

25 Il existe donc un besoin pour une composition à effet optique qui donne - après application - des dépôts ou films présentant une excellente tenue même dans des conditions d'atmosphère humide et/ou chaude. Ladite composition pouvant revêtir une large gamme de  
30 textures, notamment fluides ou gélifiées, en

particulier à température ambiante, permettant une application aisée.

Le but de la présente invention est, entre autres, de répondre à ce besoin.

5        Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par une composition cosmétique comprenant une phase aqueuse, ladite phase aqueuse comprenant au moins un composé à effet optique  
10        choisi notamment parmi les charges, les pigments, les nacres, les agents tenseurs, les polymères matifiants et leurs mélanges, et un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités présentant dans l'eau une  
15        température inférieure critique de démixtion LCST, la température de démixtion par chauffage en solution aqueuse desdites unités à LCST étant de 5 à 40°C pour une concentration massique dans l'eau de 1% à 25 % desdites unités.

De manière surprenante, il a été montré que les compositions cosmétiques à effet optique, selon  
20        l'invention, qui comprennent le polymère spécifique, tel qu'il est défini ci-dessus, permettent de répondre aux besoins énumérés ci-dessus et de répondre à l'ensemble des exigences mentionnées dans ce qui précède.

25        En substance, les propriétés d'un dépôt ou film obtenu à partir de la composition à effet optique selon l'invention incluant le polymère spécifique défini ci-dessus, restent constantes, ne diminuent pas, ne se dégradent pas avec le temps, et ce même lorsque le  
30        dépôt ou le film est en contact avec une atmosphère humide et/ou chaude. En outre, la présence de ces

polymères dans la composition ne limite pas le type de texture de la composition qui peut être par exemple fluide ou encore gélifiée à la température ambiante.

Les films ou dépôts obtenus à partir des compositions selon l'invention, ne perdent absolument pas, au contraire des compositions de l'art antérieur qui contiennent par exemple des gélifiants de type polyacrylique, leurs propriétés de non transfert avec le temps et ce même avec une exposition à une atmosphère humide et/ou chaude.

En d'autres termes, les dépôts obtenus après application ont une faible sensibilité à l'humidité, les films ou dépôts obtenus à partir des compositions de l'invention conservent une excellente tenue quelle que soit l'humidité relative et/ou la température.

La tenue de ces dépôts et/ou films est évaluée par exemple à partir de leur pouvoir collant superficiel ou "Tack" dont la diminution est un facteur favorable à l'égard des propriétés de non transfert et/ou de tenue. Des mesures ont montré que le pouvoir collant superficiel des films ou dépôts obtenus à partir des compositions à effet optique de l'invention reste nul, sur une longue durée, quelles que soient l'humidité relative et la température auxquelles ils se trouvent exposés et que dans tous les cas, au pire, le pouvoir collant superficiel des films ou dépôts obtenus à partir des compositions de l'invention reste inférieur à  $0,2 \text{ J/m}^2$ .

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toute forme à une température qui est

inférieure à leur température de gélification, par exemple, à la température ambiante.

C'est-à-dire qu'à une température inférieure à leur température de gélification, par exemple, à la température ambiante, les compositions de l'invention peuvent avoir une viscosité faible ou bien élevée. Cela signifie que « dans le pot », c'est-à-dire préalablement à une augmentation de température intervenant généralement au moment de leur utilisation, par exemple de leur application, généralement sur la peau, (température voisine de 32°C), la gamme des textures accessibles par les compositions de l'invention n'est pas limitée.

Au contraire, les compositions analogues de l'art antérieur ne peuvent revêtir qu'un nombre extrêmement limité de textures et doivent obligatoirement se présenter sous forme gélifiée, si l'on souhaite obtenir un gel, par exemple, lors de l'application.

Selon l'invention, il n'y a aucune restriction sur la forme de la composition à température ambiante.

On peut faire varier à volonté la forme de la composition, et cependant, quelle que soit cette forme, par exemple fluide ou gélifiée, on aura, lors de l'application, par exemple sur la peau (dont la température est généralement voisine de 32°C) qui s'accompagne d'une augmentation de température et/ou d'une évaporation des espèces volatiles de la composition, une apparition du pouvoir gélifiant du polymère et gélification.

Cette texture de gel est d'une application aisée et agréable.

Le pouvoir gélifiant des polymères selon l'invention peut donc apparaître lors de l'application du fait d'une augmentation de température, et/ou de l'évaporation des espèces volatiles de la composition  
5 conduisant à une augmentation de la concentration.

En d'autres termes, les compositions à effet optique selon l'invention sont, par exemple, sous forme fluide à la température ambiante, et leur viscosité devient importante à une température plus élevée, qui  
10 est celle, par exemple, rencontrée lors de l'application sur la peau. Une telle gélification, provoquée à la température de la peau, généralement voisine de 32°C, permet une application aisée des compositions ou formules selon l'invention.

15 L'invention concerne, en outre, l'utilisation du polymère, tel que décrit dans la présente description, pour annuler ou diminuer le pouvoir collant superficiel d'un film ou dépôt obtenu à partir d'une composition à effet optique contenant ledit polymère.

20 L'invention a trait enfin à l'utilisation du polymère, tel que décrit dans la présente description, pour maintenir (au cours du temps) la tenue d'un film ou dépôt obtenu à partir d'une composition à effet optique contenant ledit polymère.

25 De telles utilisations de ces polymères pour améliorer les propriétés du film ou dépôt obtenu à partir d'une composition à effet optique contenant ce polymère, ne sont ni décrites, ni suggérées dans l'art antérieur. En particulier, ces films ou dépôts ont un  
30 pouvoir collant superficiel nul ou inférieur à 0,2 J/m<sup>2</sup> sur une longue durée (par exemple de 1 à 10 heures)



même lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère chaude et/ou humide à savoir généralement à une température de 25° à 45°C et/ou à une humidité relative (HR) de 40 à 95 %. L'influence exercée par les polymères décrits dans la demande lorsqu'ils sont inclus dans une composition à effet optique sur le "Tack", la tenue et le non-transfert n'a jamais été décrite ni évoquée dans l'art antérieur.

Le constituant essentiel des compositions selon l'invention est un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités présentant dans l'eau une température inférieure critique de démixtion (LCST), encore appelées « unités à LCST ».

A ce propos, il est utile de rappeler que par unités à LCST, on entend des unités dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit d'unités présentant une température de démixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone de solubilité dans l'eau. La température de démixtion minimale obtenue en fonction de la concentration en polymère constitué uniquement d'unités à LCST est appelée « LCST » (Lower Critical Solution Température). Pour chaque concentration en polymère à LCST, une température de démixtion par chauffage est observée. Elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la courbe. En dessous de cette température, le polymère est soluble dans l'eau, au-dessus de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau.

Ces unités à LCST du polymère utilisé dans la composition à effet optique selon l'invention répondent

à une définition spécifique qui, de manière fondamentale, permet de communiquer au polymère toutes les propriétés avantageuses, décrites plus haut relatives notamment à la suppression du pouvoir collant superficiel, à l'amélioration de la tenue et des propriétés de non-transfert, de films ou dépôts obtenus à partir de ces compositions.

Les unités à LCST du polymère ont, selon l'invention, une température de démixtion par chauffage de 5 à 40°C pour une concentration massique dans l'eau de 1 % à 25 % en poids desdites unités à LCST.

De préférence, la température de démixtion par chauffage en solution aqueuse des unités à LCST du polymère est de 10 à 35°C pour une concentration massique dans l'eau de 1 % à 25 % desdites unités à LCST.

Le polymère ayant la structure décrite plus haut avec des unités hydrosolubles et des unités à LCST spécifiques définies ci-dessus présente en solution aqueuse, des propriétés de gélification au-delà d'une température critique, ou propriétés de thermogélification.

Ces propriétés de gélification par chauffage observées au-delà de la température de démixtion des chaînes à LCST sont décrites dans l'art antérieur, notamment dans les documents [1], [2] et [3]. Elles sont dues à l'association des chaînes à LCST au sein de microdomaines hydrophobes au-delà de leur température de démixtion, formant ainsi des nœuds de réticulation entre les chaînes principales.

Ces propriétés gélifiantes sont observées lorsque la concentration en polymère est suffisante pour permettre des interactions entre les unités à LCST portées par des macromolécules différentes. La concentration minimale nécessaire, appelée « concentration critique d'agrégation ou CAC », est évaluée par des mesures de rhéologie : il s'agit de la concentration à partir de laquelle la viscosité d'une solution aqueuse des polymères de l'invention devient supérieure à la viscosité d'une solution du polymère équivalent ne comportant pas de chaînes à LCST.

Au-delà de la CAC, les polymères de l'invention présente des propriétés de gélification lorsque la température devient supérieure à une valeur critique appelée « température de gélification ou Tgel ». D'après les données de la littérature, un bon accord existe entre Tgel et la température de démixtion des chaînes à LCST, dans les mêmes conditions de concentrations. La température de gélification d'une solution aqueuse d'un polymère de l'invention est déterminée par des mesures de rhéologie : il s'agit de la température à partir de laquelle la viscosité de la solution d'un polymère de l'invention devient supérieure à la viscosité d'une solution du polymère équivalent ne comportant pas de chaînes à LCST.

Les polymères de l'invention se caractérisent par une température de gélification spécifique généralement de 5 à 40°C, de préférence de 10 à 35°C, pour une concentration massique dans l'eau, de 2 % à 50% en poids.

Il est à noter que cette concentration n'est pas, généralement, celle des compositions de l'invention, mais qu'elle peut être atteinte du fait de l'évaporation des espèces volatiles de la composition, par exemple lors de l'application, provoquant ainsi, l'apparition du pouvoir gélifiant du polymère.

En fonction de cette température de gélification spécifique dans les conditions de l'utilisation, par exemple lors de l'application sur la peau, les compositions de l'invention présentent une viscosité faible ou élevée et donc une grande variété de formes à température ambiante, et leurs effets favorables sur le dépôt ou film obtenu, lors de leur application, par exemple sur la peau, sont toujours conservés.

Des polymères comportant, à l'instar de ceux mis en œuvre dans les compositions de l'invention, des unités hydrosolubles et des unités à LCST et possédant des propriétés de gélification par chauffage observées au-delà de la température de démixtion des chaînes à LCST sont décrites dans les documents déjà cités plus haut.

Le document [1] est relatif au thermo-épaississement réversible de solutions aqueuses de copolymère comprenant un squelette hydrosoluble d'acide polyacrylique avec des greffons de poly(oxyde d'éthylène) (POE ou PEO en anglais).

Le document [2] concerne le comportement thermo-épaississant en solution aqueuse de polymères comportant un squelette d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS) et des chaînes latérales de poly(oxyde éthylène).

De même, le document [3] décrit la thermo-association réversible de copolymères à squelette hydrosoluble polyacrylique ou à base de AMPS avec des greffons de POE.

5 Les polymères, tels que ceux mentionnés dans les documents [1], [2] et [3] trouvent, en particulier, leur application dans l'industrie pétrolière.

Ainsi, le document [4] décrit-il des polymères thermoviscosifiants à squelette hydrosoluble comportant  
10 des segments, ou portant des chaînes latérales, à LCST qui peuvent être utilisés notamment en tant qu'agents épaississants, constituants de fluides de forage ou autres fluides, et fluides de nettoyage industriel.

Le document [5] décrit des polymères analogues à  
15 ceux du document [4] et leur utilisation en tant qu'agent anti-sédimentation de suspensions, éventuellement dans les préparations cosmétiques.

Il est à noter qu'aucun des documents [1] à [5] ne mentionne l'incorporation des polymères dans des  
20 compositions à effet optique.

Le document [6] décrit également les copolymères comprenant un squelette constitué par des unités sensibles au pH, par exemple des unités polyacryliques, et des unités sensibles à la température, greffées sur  
25 ce squelette. Ces copolymères présentent des propriétés de gélification en température et ils sont utilisés pour la libération et le relargage contrôlé de principes actifs ou pharmaceutiques et, éventuellement cosmétiques, par application topique.

30 Les unités sensibles à la température des copolymères de ce document ne sont pas les unités à

LCST spécifiques des polymères de l'invention. De plus, les polymères selon le document [6] se caractérisent par l'opacité extrêmement gênante des gels obtenus en température, ce qui n'est pas le cas des polymères mis  
5 en œuvre dans les compositions à effet optique de l'invention.

En fait, le polymère de ce document est fondamentalement différent de celui de l'invention car il présente globalement pour l'ensemble du polymère une  
10 LCST dans la plage de températures de 20 à 40°C, et non une température de gélification.

Les documents [7] et [8] décrivent des systèmes polymères à gélification réversible, comprenant un composant sensible capable d'agrégation, en réponse à  
15 un changement dans un « stimulus » extérieur, et un composant structural. Le stimulus extérieur peut être, par exemple, la température.

Le composant sensible au stimulus extérieur est fondamentalement différent des unités à LCST de la  
20 présente demande. En effet, ces composants sensibles au stimulus extérieur sont en fait constitués par au moins un fragment hydrophile et un fragment hydrophobe. Ainsi, le composant sensible peut être un copolymère bloc, tel qu'un « poloxamer », par exemple un  
25 PLURONIC®, qui est un polymère bloc d'oxyde éthylène (soluble) et d'oxyde de propylène (insoluble), qui s'agrége au niveau microscopique au-delà d'une température critique ne correspondant pas à une LCST.

Le document [7] concerne plus particulièrement un  
30 réseau polymérique formé d'un squelette hydrosoluble polyacrylique et d'un composant sensible de PLURONIC®.

qui est enchevêtré dans ledit squelette, sans liaison covalente, ce réseau a donc une structure particulière qui n'a rien de commun avec le polymère mis en œuvre dans l'invention. Par contre, dans le document [8], il  
5 est question de polymères avec des liaisons covalentes.

Ces polymères ont des propriétés de gélification par chauffage et ils peuvent être utilisés dans le domaine pharmaceutique pour la délivrance de médicaments et dans de nombreux autres domaines y  
10 compris le domaine des cosmétiques. En ce qui concerne les applications topiques et cosmétiques citées, seuls des exemples d'émulsions telles que des produits solaires et de soin, mais non des compositions à effet optique sont mentionnés. Elles contiennent toutes un  
15 tensioactif neutre, anionique, ou cationique, ainsi que le polymère jouant le rôle de gélifiant.

L'utilisation des polymères dans des compositions particulières à effet optique n'est jamais évoquée, ni leurs propriétés à l'état de film, et encore moins leur  
20 effet favorable entre autres, sur la tenue, et le pouvoir collant superficiel de ces films. Il en est de même pour les effets de stabilisation et de texture obtenus dans l'invention.

Dans ces formulations, le composant sensible du  
25 système polymère a un comportement différent de celui d'unités à LCST, telles que celles du polymère de l'invention, lors du chauffage. Ainsi, lorsqu'on chauffe ledit composant sensible (par exemple, poloxamer), à environ 30-40°C, il présente une  
30 température de micellisation, c'est-à-dire une agrégation à l'échelle microscopique, puis lorsqu'on le

chauffe davantage, une température de LCST très supérieure. Cette LCST correspond à une agrégation à l'échelle macroscopique entre les chaînes à LCST. Cette différence de comportement entre les polymères à unités  
5 LCST de notre invention et les systèmes polymères utilisant des poloxamers est expliquée dans WO-A-97 00275 [8] aux pages 16 et 17, où il est dit que la gélification et la LCST sont observées à des températures qui diffèrent d'environ 70°C, la  
10 température de gélification correspondant à la température de micellisation du composant sensible. En outre, il n'est pas possible, du fait de la synthèse utilisée dans le document [8], de contrôler parfaitement la structure et les propriétés du polymère  
15 final obtenu, comme c'est le cas dans les compositions de l'invention.

On connaît encore par le document [9] des compositions cosmétiques utilisant un système polymère à thermogélification réversible, comprenant l'acide  
20 polyacrylique et un poloxamer comme dans les documents [7] et [8]. De nouveau, le système polymère de ces documents est fondamentalement différent de ceux mis en œuvre dans les compositions de l'invention, car il s'aggrège au niveau microscopique au-delà d'une  
25 température critique ne correspondant pas à une LCST.

WO-A-00 35961 [10] décrit la préparation de polymères ayant des propriétés d'épaississement en température par polymérisation en émulsion et l'utilisation de ces polymères dans des compositions  
30 pharmaceutiques et cosmétiques. Ces polymères peuvent être des copolymères ayant des unités hydrosolubles et



des unités à LCST à base d'oxyde d'alkylène. Il est prévu d'ajouter des tensioactifs non ioniques aux polymères pour renforcer leurs propriétés thermo-épaississantes.

5 Il ressort de ce qui précède que la mise en œuvre dans des compositions à effet optique des polymères selon l'invention, présentant des unités à LCST spécifiques n'est jamais décrite ni suggérée dans l'art antérieur.

10 A fortiori, ne sont pas décrites les propriétés à l'état de films de telles compositions et tous les effets et avantages spécifiques sur les propriétés de ces films liées à la mise en œuvre des polymères spécifiques décrits dans l'invention.

15 Les polymères utilisés dans l'invention peuvent être des polymères séquencés (ou blocs), ou des polymères greffés, qui comprennent, d'une part, des unités hydrosolubles et, d'autre part, des unités à LCST telles que définies ci-dessus.

20 On précise que, dans le présent texte, les unités hydrosolubles ou les unités à LCST des polymères mis en œuvre selon l'invention sont définies comme n'incluant pas les groupes liant entre elles, d'une part, lesdites unités hydrosolubles et, d'autre part, lesdites unités  
25 à LCST.

Lesdits groupes de liaison sont issus de la réaction, lors de la préparation du polymère, des sites réactifs portés, d'une part, par les précurseurs desdites unités hydrosolubles et, d'autre part, par les  
30 précurseurs desdites unités à LCST.

Les polymères employés dans le cadre de l'invention peuvent donc être des polymères séquencés, comprenant par exemple des séquences constituées d'unités hydrosolubles alternées avec des séquences à  
5 LCST.

Ces polymères peuvent également se présenter sous la forme de polymères greffés dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles, ledit squelette étant porteur de greffons constitués d'unités à LCST.

10 Lesdits polymères peuvent être partiellement réticulés.

Par unités hydrosolubles, on entend généralement que ces unités sont des unités solubles dans l'eau, à une température de 5 à 80°C, à raison d'au moins  
15 10 g/l, de préférence d'au moins 20 g/l.

Toutefois, on entend également par unités hydrosolubles des unités ne possédant pas obligatoirement la solubilité ci-dessus mentionnée, mais qui en solution aqueuse à 1 % en poids, de 5 à  
20 80°C, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon  
25 de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85 %, de préférence d'au moins 90 %.

Ces unités hydrosolubles ne présentent pas de température de démixtion par chauffage de type LCST.

Ces unités hydrosolubles sont en totalité ou en  
30 partie susceptibles d'être obtenues par polymérisation, notamment radicalaire, ou par polycondensation, ou

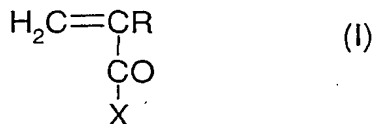
encore sont constituées en totalité ou en partie par des polymères naturels ou naturels modifiés, existants.

A titre d'exemple, les unités hydrosolubles ou sont en totalité ou en partie susceptibles d'être  
5 obtenus par polymérisation, notamment radicalaire, d'au moins un monomère choisi parmi les monomères suivants :

- l'acide (méth)acrylique ;
- les monomères vinyliques de formule (I)

suivante :

10



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou  
15 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et

- X est choisi parmi :

- les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome  
20 d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>), tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) ou quaternaire  
25 (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 7 ; et

- les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_4$  et  $-NR_4R_5$  dans lesquels  $R_4$  et  $R_5$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_4 + R_5$  ne dépasse pas 7, lesdits  $R_4$  et  $R_5$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ) ; sulfonique ( $-SO_3^-$ ) ; sulfate ( $-SO_4^-$ ) ; phosphate ( $-PO_4H_2$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) et/ou quaternaire ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) avec  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_4 + R_5 + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 7 ;
- l'anhydride maléique ;
  - l'acide itaconique ;
  - l'alcool vinylique de formule  $CH_2=CHOH$  ;
  - l'acétate de vinyle de formule  $CH_2=CH-OCOCH_3$  ;
- les N-vinyllactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;
- les vinyléthers de formule  $CH_2=CHOR_6$  dans laquelle  $R_6$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones ;
- les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ;
- et

- la vinylacétamide.

Les polycondensats et les polymères naturels ou naturels modifiés qui peuvent constituer tout ou partie des unités hydrosolubles sont choisis parmi un ou  
5 plusieurs des composants suivants :

- les polyuréthanes hydrosolubles,

- la gomme de xanthane, notamment celle commercialisée sous les dénominations Keltrol T et Keltrol SF par Kelco ; ou Rhodigel SM et Rhodigel 200  
10 de Rhodia ;

- les alginates (Kelcosol de Monsanto) et leurs dérivés tels que l'alginate de propylène glycol (Kelcoloid LVF de Kelco) ;

- les dérivés de cellulose et notamment la  
15 carboxyméthylcellulose (Aquasorb A500, Hercules), l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée ;

- les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme Konjac, la gomme de guar,  
20 l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium (Jaguar XC97-1, Rhodia), le chlorure de guar hydroxypropyl triméthyl ammonium.

On peut également citer la polyéthylène imine.

25 De préférence, les unités hydrosolubles ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé.

Ces unités hydrosolubles ont de préférence une  
30 masse molaire allant de 500 g/mole à 100 000 g/mole

lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs.

On peut définir les unités à LCST des polymères utilisés dans l'invention, comme étant des unités dont  
5 la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit d'unités présentant une température de démixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone de solubilité dans l'eau. La température de démixtion minimale obtenue en  
10 fonction de la concentration en polymère est appelée "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). Pour chaque concentration en polymère, une température de démixtion par chauffage est observée ; elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la  
15 courbe. En dessous de cette température, le polymère constituant l'unité à LCST est soluble dans l'eau ; au-dessus de cette température, le polymère constituant l'unité à LCST perd sa solubilité dans l'eau.

Certains de ces polymères à LCST sont notamment  
20 décrits dans les articles de TAYLOR et al., Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry, 1975, 13, 2 551 [11] ; de J. BAILEY et al., Journal of Applied Polymer Science, 1959, 1, 56 [12] ; et de HESKINS et al., Journal of Macromolecular Science, Chemistry A2,  
25 1968, 1 441 [13].

Par soluble dans l'eau à la température T, on entend que les unités présentent une solubilité à T, d'au moins 1 g/l, de préférence d'au moins 2 g/l.

La mesure de la LCST peut se faire visuellement :  
30 on détermine la température à laquelle apparaît le point de trouble de la solution aqueuse ; ce point de

trouble se traduit par l'opacification de la solution, ou perte de transparence.

D'une manière générale, une composition transparente aura une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85 %, de préférence d'au moins 90 %.

La transmittance peut être mesurée en plaçant un échantillon de 1 cm d'épaisseur dans le rayon lumineux d'un spectrophotomètre travaillant dans les longueurs d'onde du spectre lumineux.

Les unités à LCST des polymères utilisés dans l'invention peuvent être constituées par un ou plusieurs polymères choisis parmi les polymères suivants :

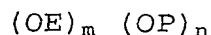
- les polyéthers tels que le poly oxyde d'éthylène (POE), le poly oxyde de propylène (POP), les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),

- le polyvinylméthyléther,
- les dérivés polymériques ou copolymériques N-substitués de l'acrylamide ayant des unités à LCST tels que le poly N-isopropylacrylamide (Nipam) et le poly N-éthylacrylamide ; et

- le polyvinylcaprolactame et les copolymères de vinyl caprolactame.

De préférence, les unités à LCST sont constituées de polyoxyde de propylène (POP)<sub>n</sub> où n est un nombre entier de 10 à 50 ou de copolymères statistiques

d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP), représentés par la formule :



5

dans laquelle m est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et n est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

De préférence, la masse molaire de ces unités à  
10 LCST est de 500 à 5 300 g/mole, de préférence encore de 1 500 à 4 000 g/mole.

On a constaté que la répartition statistique des motifs OE et OP se traduit par l'existence d'une température inférieure critique de démixtion, au-delà  
15 de laquelle une séparation de phases macroscopique est observée. Ce comportement est différent de celui des copolymères (OE) (OP) à blocs, qui micellisent au-delà d'une température critique dite de micellisation (aggrégation à l'échelle microscopique).

20 Les unités à LCST peuvent donc notamment être issues de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aminés, notamment monoaminés, diaminés ou triaminés qui sont les copolymères précurseurs de ces unités à LCST. Ces précurseurs sont  
25 porteurs de sites réactifs, dans ce cas de groupes aminés, réagissant avec les sites réactifs des précurseurs hydrosolubles, par exemple des groupes carboxyle, pour donner le polymère final mis en œuvre dans l'invention. Dans le polymère final, les unités  
30 hydrosolubles sont liés aux unités à LCST par des groupes de liaison issus de la réaction des groupes ou



sites réactifs portés respectivement par les précurseurs des unités à LCST et les précurseurs des unités hydrosolubles. Ces groupes de liaison seront, par exemple, des groupes amide, ester, éther ou uréthane.

Parmi ces polymères précurseurs dont sont issus les unités à LCST, commercialement disponibles, on peut citer les copolymères vendus sous la dénomination Jeffamine par HUNTSMAN, et notamment la Jeffamine XTJ-507 (M-2005), la Jeffamine D-2000 et la Jeffamine XTJ-509 (ou T-3000).

Les unités à LCST peuvent également être issues de copolymères précurseurs OE/OP statistiques à extrémités OH, tels que ceux vendus sous la dénomination Polyglycols P41 et B11 par Clariant.

On peut aussi utiliser dans l'invention comme unités à LCST, les dérivés polymériques et copolymériques N-substitués de l'acrylamide à unités LCST, ainsi que le polyvinyl caprolactame et les copolymères de vinylcaprolactame.

A titre d'exemples de dérivés polymériques et copolymériques N-substitués de l'acrylamide à unités LCST, on peut citer le poly N-isopropylacrylamide, le poly N-éthylacrylamide et les copolymères de N-isopropylacrylamide (ou de N-éthylacrylamide) et d'un monomère vinylique choisi parmi les monomères ayant la formule (I) donnée ci-dessus, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

La masse molaire de ces polymères est de préférence de 1 000 g/mole à 50 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

La synthèse de ces polymères peut être réalisée  
5 par polymérisation radicalaire à l'aide d'un couple d'amorceurs tel que le chlorhydrate d'aminoéthanethiol, en présence de persulfate de potassium, afin d'obtenir des oligomères précurseurs ayant une extrémité réactive aminée.

10 A titre d'exemples de copolymères de vinylcaprolactame, on peut citer les copolymères de vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique ayant la formule (I) donnée ci-dessus, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la  
15 vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

20 La masse molaire de ces polymères ou copolymères de vinylcaprolactame est généralement de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

La synthèse de ces composés peut être réalisée par polymérisation radicalaire à l'aide d'un couple  
25 d'amorceurs tel que le chlorhydrate d'aminoéthanethiol, en présence de persulfate de potassium, afin d'obtenir des oligomères précurseurs des unités à LCST ayant une extrémité réactive aminée.

La proportion massique des unités à LCST dans le  
30 polymère final est de préférence de 5 % à 70 %,

notamment de 20 % à 65 %, et particulièrement de 30 % à 60 % en poids, par rapport au polymère final.

On a vu plus haut que la température de démixtion par chauffage desdites unités à LCST du polymère  
5 utilisé dans l'invention est de 5 à 40°C, de préférence de 10 à 35°C, pour une concentration massique dans l'eau, de 1 % à 25% en poids desdites unités à LCST.

Les polymères employés dans le cadre de l'invention peuvent être aisément préparés par l'homme  
10 du métier sur la base de ses connaissances générales, en utilisant des procédés de greffage, de copolymérisation ou de réaction de couplage.

Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère greffé, notamment présentant un  
15 squelette hydrosoluble avec des chaînes latérales ou greffons à LCST, il est possible de le préparer par greffage des précurseurs des unités à LCST ayant au moins une extrémité réactive ou site réactif, notamment aminé(e), sur un polymère hydrosoluble précurseur  
20 formant le squelette, portant au minimum 10 % (en mole) de groupes réactifs tels que des fonctions acides carboxyliques. Cette réaction peut s'effectuer en présence d'un carbodiimide tel que le dicyclohexylcarbodiimide ou le chlorhydrate de  
25 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide, dans un solvant tel que la N-méthylpyrrolidone ou l'eau.

Une autre possibilité pour préparer des polymères greffés consiste à copolymériser par exemple un  
macromonomère à LCST (chaîne à LCST précédemment  
30 décrite avec une extrémité vinylique) et un monomère

vinylrique hydrosoluble tel que l'acide acrylique ou les monomères vinyliques ayant la formule (I).

Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère séquencé ou à blocs, il est possible de le préparer par couplage entre des précurseurs des unités hydrosolubles et des précurseurs des unités à LCST, ces précurseurs ayant à chaque extrémité des sites réactifs complémentaires.

Dans le cas des procédés de greffage et des procédés de couplage, les sites réactifs des précurseurs des unités à LCST peuvent être des fonctions amines notamment monoamines, diamines ou triamines, et des fonctions OH. Dans ce cas, les sites réactifs des précurseurs des unités hydrosolubles peuvent être des fonctions acides carboxyliques. Les groupes liant les unités hydrosolubles et les unités à LCST seront donc, par exemple, des groupes amide ou des groupes ester.

Comme on l'a vu précédemment, les compositions à effet optique de l'invention comprennent une phase aqueuse.

Selon l'invention, la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, tel que défini ci-dessus.

Généralement, la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 %.

En outre, la phase aqueuse de la composition selon l'invention comprend au moins un composé à effet optique. On entend dans la présente invention par "composé à effet optique" un composé qui confère à la

composition, des propriétés optiques (par exemple matité, couleur, couvrance) lors de l'application sur la peau.

Ce composé à effet optique peut être choisi  
5 notamment parmi les charges, les pigments, les nacres, les agents tenseurs, les polymères matifiants et leurs mélanges.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse,  
10 lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage. Comme charges, on peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le nitrure de bore, l'oxychlorure de bismuth, le kaolin, les poudres de Nylon telles que  
15 Nylon-12 (Orgasol commercialisé par la société Atochem), les poudres de polyéthylène, le Téflon (poudres de polymères de tétrafluoroéthylène), les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène,  
20 les poudres de polyester, l'amidon éventuellement modifié, des microsphères de copolymères, telles que celles commercialisées sous les dénominations Expancel par la société Nobel Industrie, les microéponges comme le Polytrap commercialisé par la société Dow Corning,  
25 les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées par la société Toshiba sous la dénomination Tospearl, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice  
30 creuses (Silica Beads de la Société Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons

métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, 5 le myristate de magnésium, et leurs mélanges.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Ils peuvent être blancs ou 10 colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes (nanopigments de 15 dioxyde de titane), les nanozincs (nanopigments d'oxyde de zinc), le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques comme les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels 20 que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques.

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le 25 mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Par « agent tenseur », il faut comprendre des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et, par cet effet de 30 tension, lisser la peau et y faire diminuer voire

disparaître de façon immédiate les rides et les ridules. Comme agents tenseurs, on peut citer les polymères d'origine naturelle tels que décrits par exemple dans le document EP-912165 ; les polymères synthétiques se présentant sous forme de latex et pseudolatex comme ceux décrits dans le document EP-A-944381 ; les polymères dendritiques tels que décrits dans le document EP-A-987016 ; les polymères de structure en "étoiles" tels que décrits dans le document EP-A-1,043,345 ; les silicates mixtes ; et leurs mélanges.

Par polymère d'origine naturelle, on entend les polymères d'origine végétale, les polymères issus des phanères, les protéines d'oeuf et les latex d'origine naturelle. Ces polymères sont de préférence hydrophiles.

Comme polymères d'origine végétale, on peut citer notamment les protéines et hydrolysats de protéines, et plus particulièrement les extraits de céréales, de légumineuses et d'oléagineuses, tels que les extraits de maïs, de seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de pois, de fève, de lentille, de soja et de lupin. Comme protéines appropriées, on peut citer par exemple l'extrait de protéine de soja vendu par la société ISD sous la dénomination « Profam 972 » et la fraction protéique de lupin blanc.

Comme polymères issus des phanères, on peut citer par exemple la chitine et ses dérivés, notamment le chitosane qui est un dérivé déacétylé de la chitine, ainsi que les dérivés du chitosane tels que l'hydroxypropylchitosane, le dérivé succinylé de

chitosane, le lactate de chitosane, le glutamate de chitosane, le succinamide de carboxyméthylchitosane; les dérivés de kératine tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques.

5 Comme protéines d'oeuf, on peut citer l'albumine d'oeuf.

Comme latex d'origine naturelle, on peut citer par exemple la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les dérivés  
10 cellulosiques.

Les polymères synthétiques se présentant sous forme d'un latex ou d'un pseudolatex peuvent être de type polycondensat ou de type radicalaire. On peut citer notamment les dispersions de polyester-  
15 polyuréthane et de polyéther-polyuréthane, commercialisées sous les dénominations "Sancure 2060" (polyester-polyuréthane), "Sancure 2255" (polyester-polyuréthane), "Sancure 815" (polyester-polyuréthane), "Sancure 878" (polyéther-polyuréthane)  
20 et "Sancure 861" (polyéther-polyuréthane) par la société Sanncor, sous les dénominations "Neorez R974" (polyester-polyuréthane), "Neorez R981" (polyester-polyuréthane), "Neorez R970" (polyéther-polyuréthane) par la société ICI, et la dispersion de copolymère  
25 acrylique commercialisée sous la dénomination "Neocryl XK-90" par la société Zeneca.

Comme polymères dendritiques, on peut citer notamment ceux de type polyester à fonctions hydroxyle terminales et portant éventuellement des groupements de  
30 terminaison de chaîne, commercialisés par la société PERSTORP, tels que le polyester dendritique obtenu par



polycondensation d'acide diméthylolpropionique sur du triméthylolpropane, exempt d'agents de terminaison de chaîne commercialisé sous la dénomination BOLTORN H40 TMP CORE ; le polyester dendritique obtenu par  
5 polycondensation d'acide diméthylolpropionique sur du pentaérythritol polyoxyéthyléné (5 motifs d'OE sur chaque fonction hydroxyle), dont 50 % des fonctions hydroxyle sont estérifiées par de l'acide caprique/caprylique (nom technique HBP 3G estérifié) et  
10 le polyester dendritique obtenu par polycondensation d'acide diméthylolpropionique sur du pentaérythritol polyoxyéthyléné (5 motifs d'OE sur chaque fonction hydroxyle), exempt d'agent de terminaison de chaîne (nom technique HBP Polyol 3G).

15 Comme silicates mixtes, on peut utiliser dans la présente invention tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca)  
20 et les métaux de transition, et plus particulièrement les laponites qui sont des silicates de magnésium, de lithium et de sodium ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. Comme laponite, on peut citer notamment celle commercialisée par  
25 exemple sous la dénomination Laponite XLS ou Laponite XLG par la société SOUTHERN CLAY PRODUCTS.

Par polymères matifiants, on entend ici tout polymère en solution, en dispersion ou sous forme de particules, qui empêche la peau de briller et qui  
30 unifie le teint. On peut citer par exemple les

élastomères de silicone ; les particules de résine ; et leurs mélanges.

Comme élastomères de silicone, on peut citer par exemple les produits commercialisés sous les  
5 dénominations « KSG » par la société Shin-Etsu, sous les dénominations « Trefil », « BY29 » ou « EPSX » par la société Dow Corning ou sous les dénominations « Gransil » par la société Grant Industries.

Comme particules de résine, on peut citer par  
10 exemple celles de résine de mélamine-formaldéhyde ou d'urée-formaldéhyde décrites dans le document EP-A-1,046,388.

La concentration massique dans la phase aqueuse de ces charges et/ou pigments et/ou nacres est  
15 généralement de 0,1 à 20%, et de préférence de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition à effet optique selon l'invention peut ne comprendre essentiellement que ladite phase  
20 aqueuse, elle se présentera alors sous la forme d'une dispersion de charges et/ou de pigments et/ou de nacres contenant le polymère défini plus haut.

Toutefois, généralement, la composition à effet optique selon l'invention se présente sous la forme  
25 d'une émulsion huile dans l'eau comprenant ladite phase aqueuse et une phase huileuse dispersée, de préférence uniformément, dans ladite phase aqueuse comprenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST tel que défini ci-dessus. La  
30 concentration massique en polymère de cette phase aqueuse de l'émulsion est celle donnée plus haut.

La phase huileuse de l'émulsion comporte au moins un corps gras et de préférence au moins une huile.

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- 5 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des  
10 acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides  
15 caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité;
- 20 - les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules  $R^1COOR^2$  et  $R^1OR^2$  dans laquelle  $R^1$  représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et  $R^2$  représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non,  
25 contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate  
30 d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate,

- l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le
- 5 diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de

10 paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de parléam ;

  - des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de

15 lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de bergamote;

  - les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyl dodécanol, le

20 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool

25 linoléique ;

  - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
  - les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes

30 (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante,

notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne  
5 siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-  
diméthicones, les diphénylméthyldiphényl trisiloxanes,  
10 les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;  
- leurs mélanges.

On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile  
15 comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras  
20 comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires  
25 microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthiconol) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-  
30 alkyldiméthicone et la trifluoropropyldiméthicone.

Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

5        La quantité de phase huileuse dans l'émulsion peut aller par exemple de 0,01 à 50 % en poids et de préférence de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10        Quand la composition est sous forme d'émulsions, elle peut contenir avantageusement un tensioactif émulsionnant.

15        Comme tensio-actifs émulsionnant, on peut citer notamment des émulsionnants non-ioniques et par exemple les produits d'addition de 1 à 200 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur des esters partiels de polyols ayant 2 à 16 atomes de carbone et d'acides gras ayant 12 à 22 atomes de carbone comme les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-100, le stéarate de PEG-50 et le  
20        stéarate de PEG-40 ; les esters d'acide gras et de polyol tels que le stéarate de glycéryle, le tristéarate de sorbitane et les stéarates de sorbitane oxyéthylénés disponibles sous les dénominations commerciales Tween® 20 ou Tween® 60, les esters de  
25        sucre comme le stéarate de sucrose, et leurs mélanges.

La phase aqueuse peut éventuellement, en outre, comprendre un agent gélifiant à une concentration massique de 0,01 à 5%, de préférence de 0,01 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

30        Dans les compositions à effet optique de l'invention, la phase aqueuse est constituée de

préférence d'un milieu physiologiquement acceptable permettant une application topique, et notamment cosmétique.

On entend dans la présente demande par "milieu  
5 physiologiquement acceptable" un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau y compris le cuir chevelu, les ongles, les muqueuses, les yeux et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

10 Le milieu physiologiquement acceptable des compositions à effet optique de l'invention comprend de l'eau. La quantité d'eau peut aller de 30 à 99,98% en poids et de préférence de 40 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 L'eau utilisée peut être outre de l'eau, une eau florale telle que l'eau de bleuet, une eau minérale telle que l'eau de Vittel, l'eau de LUCAS ou l'eau de la Roche Posay et/ou une eau thermale.

Le milieu physiologiquement acceptable peut  
20 contenir, outre l'eau, un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes de carbone, tels que l'éthanol ; les polyols tels que la glycérine ; les glycols comme le butylène glycol, l'isoprène glycol, le propylène glycol, les  
25 polyéthylène glycols tels que le PEG-8 ; le sorbitol ; les sucres tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose et le sucrose ; et leurs mélanges. La quantité de solvant(s) peut aller de 0,5 à 30 % en poids et de préférence de 5 à 20 % en poids par rapport  
30 au poids total de la phase aqueuse.

Les compositions à effet optique de l'invention peuvent encore contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que les actifs hydrophiles ou lipophiles, les conservateurs, les gélifiants, les plastifiants, les antioxydants, les parfums, les absorbeurs d'odeur, les agents antimousse, les filtres UV, les séquestrants (EDTA), les ajusteurs de pH acides ou basiques ou des tampons, et des colorants.

Les quantités de ces différents additifs sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter aux compositions moussantes selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à ces compositions ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, on peut ajouter aux compositions de l'invention un agent gélifiant afin de régler la texture de la composition et d'accéder à une large gamme de textures allant du lait à la crème. Comme on l'a déjà mentionné plus haut, les compositions selon l'invention peuvent à faible température, par exemple à température ambiante, « dans le pot », revêtir toute texture souhaitable. Il n'y a aucune restriction sur la texture que la composition peut avoir, avant application. En particulier, la composition ne doit pas contenir obligatoirement un



agent gélifiant pour que lors de l'application, on obtienne une texture gélifiée.

En effet, grâce au polymère spécifique inclus dans la composition de l'invention, on obtient, lors de l'augmentation de température se produisant, par exemple, lors de l'application de la composition, notamment sur la peau une texture gélifiée, stable, quelle que soit la texture, la forme de la composition à effet optique avant application, "dans le pot". On inclura donc un gélifiant dans la composition que si l'on souhaite que celle-ci ait un aspect gélifié, cet aspect n'étant selon l'invention qu'un aspect particulier parmi la multitude d'aspects, de textures, de formes que peut avoir la composition à effet optique.

Les gélifiants utilisables peuvent être des gélifiants hydrophiles. A titre d'exemples de gélifiants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères carboxyvinyles (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles.

Les compositions à effet optique de l'invention peuvent se présenter notamment sous la forme d'une composition cosmétique, de maquillage ou de soin, susceptible d'être appliquée sur la peau y compris le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les cils, les sourcils, les yeux, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

Ces compositions à effet optique peuvent, de manière générale, être définies comme des produits tels que des produits de maquillage ou de soin apportant après application une modification de l'aspect du visage ou du corps appréciable de façon visuelle, à l'œil nu. Par aspect, on entend aussi bien la couleur que l'aspect de surface, que le relief, etc...

A titre d'exemples de telles compositions, on peut citer les fonds de teint, les fards à joues ou à paupières, les mascaras, les produits apportant de la couvrance ou du "soft focus", les produits solaires, les produits capillaires.

Rappelons qu'une composition apportant du "soft focus" est une composition capable d'estomper les défauts de la peau, tels que les microreliefs et les variations de coloration tout en conservant à celle-ci un aspect naturel dû essentiellement au caractère translucide de cette couche mince, c'est-à-dire de rendre moins visibles les variations de couleur et les microreliefs cutanés, les pores et les ridules.

Aussi, un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie précédemment, pour estomper les imperfections du relief de la peau et/ou pour camoufler les microreliefs, les rides, les ridules et/ou les pores de la peau.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie précédemment, pour le maquillage de la peau, des cils, des lèvres et/ou des cheveux.

L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique de la peau destiné à lui apporter un aspect mat et/ou à camoufler les défauts du relief de la peau, caractérisé par le fait qu'on applique sur  
5 la peau une composition telle que définie précédemment.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée à titre illustratif et non limitatif.

10

Description détaillée des modes de réalisation

Les exemples suivants illustrent la réalisation de compositions cosmétiques à effet optique selon  
15 l'invention comprenant des polymères comportant des unités hydrosolubles et des unités à LCST spécifiques.

Le polymère utilisé dans ces exemples est constitué par un squelette d'acide polyacrylique (PAA)  
20 portant des chaînes latérales ou greffons constituées par des unités à LCST spécifiques. Il est caractérisé par la masse molaire du squelette hydrosoluble (acide polyacrylique), la nature chimique des chaînes à LCST, leur proportion massique dans le polymère et leur masse  
25 molaire.

On compare également les propriétés du polymère de l'invention avec celles d'un acide polyacrylique pris à titre de polymère référence, comparatif, représentatif des polymères ne portant pas de chaînes latérales à  
30 LCST, qui sont les polymères inclus dans les

compositions cosmétiques à effet optique de l'art antérieur.

Les caractéristiques du polymère selon l'invention et du polymère de référence (comparatif) utilisés sont  
5 données dans le tableau I.

Tableau I

	Squelette hydrosoluble	Greffons (unités à LCST)	Proportion : unités à LCST dans polymère final (en poids)	Taux de greffage (% en mole)
Polymère 1 selon l'invention	Acide polyacrylique; PM=450 000	(OE) <sub>6</sub> (OP) <sub>39</sub> statistique Jeffamine M-2005; PM=2 600	51 %	3,9%
Polymère 2 de référence	Acide polyacrylique; PM=450 000	/	0 %	0 %

10 Ces polymères sont préparés de la façon suivante.

Préparation du Polymère 1 selon l'invention

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un réfrigérant,  
15 on dissout 3 g d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 450 000 g/mole (Aldrich) dans 220 ml de N-méthyl pyrrolidone sous agitation à 60°C pendant 12 h.

On dissout 4,181 g de copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique monoaminé, de masse molaire 2600 g/mole  
20 ayant un point de trouble, à une concentration de 1% en poids dans l'eau, de 16°C (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 50 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation, à 20°C, pendant 15 min.. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel

contenant l'acide polyacrylique, sous vive agitation à 60°C.

On dissout 2,158 g de dicyclohexylcarbodiimide dans 30 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation à 20°C pendant 5 15 min.. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide polyacrylique et le copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique monoaminé, sous vive agitation à 60°C. On agite le 10 mélange final pendant 12 h à 60°C.

On refroidit le mélange à 20°C puis on le place dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24 h. Les cristaux de dicyclohexylurée formés sont éliminés par filtration du milieu réactionnel.

15 Le polymère est alors neutralisé à l'aide de 19 g de soude à 35 % (4 fois en excès par rapport au nombre de mole d'acide acrylique), ce qui conduit à sa précipitation. Après 12 h au repos, le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le polymère 20 précipité. Celui-ci est séché sous vide à 35°C pendant 24 h.

On récupère 13,55 g de solide qui sont dissous dans 2 l d'eau désionisée. Cette solution est ultrafiltrée à l'aide d'un système d'ultrafiltration 25 Millipore contenant une membrane dont le seuil de coupure est fixée à 10 000 Daltons. La solution ainsi purifiée est lyophilisée afin de recueillir le polymère sous forme solide.

On obtient 7,05 g d'acide polyacrylique 30 (450 000 g/mole) greffé par 3,9 % (en mole) de copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique monoaminé.

La proportion massiques des unités à LCST dans le polymère final est de 51 %.

Le polymère ainsi obtenu présente une solubilité dans l'eau, à 20°C, d'au moins 10 g/l.

5

Le polymère 2 de référence, témoin, comparatif est un polymère disponible auprès de la Société ALDRICH sous la dénomination de Acide acrylique de masse molaire 450 000 g/mole.

10

#### **EXEMPLE 1**

Dans cet exemple, on étudie la variation du tack (pouvoir collant superficiel) d'un film du polymère d'acide acrylique 2 de référence, en comparaison avec un film de polymère thermogélifiant 1 selon l'invention (polymère acide acrylique à greffon LCST), en fonction de la température et de l'humidité relative (HR).

15

#### **Mode opératoire**

20

##### 1) Préparation des films de chacun des polymères

Dans un récipient métallique au fond parfaitement rectifié posé sur une surface bien horizontale, on met à sécher à l'abri de la poussière une solution de la matière à tester (eau + polymère) dans un solvant volatil, (l'eau) en concentration telle que la quantité de solution à sécher s'étale bien dans le récipient et que l'épaisseur du dépôt soit de 100 microns.

25

##### 30 2) Mesure du pouvoir collant superficiel

Après 24h de séchage à température ambiante, on dépose le récipient métallique sur une plaque à

circulation d'eau dont le bain thermostaté est réglé à 35°C (la surface du film sera environ à 32°C) pendant une heure minimum.

On installe le palpeur (en alliage d'aluminium, diamètre 6 mm) sur le bras de l'analyseur de texture (TATXT2 de Rheo) et après étalonnage on l'amène à 2 mm environ de la surface à mesurer. Il faut assurer, pendant l'essai, le parallélisme entre les deux surfaces à mettre en contact (film/palpeur). Ceci peut, par exemple, être réalisé en posant le moule sur un ensemble dont l'horizontalité est ajustable. On amène le palpeur à 1 mm/s jusqu'au contact puis on porte la pression du palpeur à 10 000 Pa à la vitesse de 0,1 mm/s. On maintient cette pression pendant 20 s puis on remonte à la position de départ à la vitesse de 0,1 mm/s. Le collant du film est évalué lors de cette phase de retrait par la mesure de l'énergie nécessaire pour séparer les deux surfaces en contact (intégration de la courbe "force en fonction du déplacement").

### Résultats

Collant (énergie de séparation) en J/m<sup>2</sup>.

Température	27°C	30°C	35°C
Humidité relative (HR)	80% HR	30% HR	80% HR
Collant du polymère témoin non greffé	0,9 ± 0,3	0±0,03	0,5 ± 0,3
Collant du polymère thermogélifiant	0	0+0,03	0+0,03

Conclusions

Il ressort de cette étude que le collant du polymère 2, référence, témoin non greffé est sensible à l'humidité relative, contrairement au polymère 1 greffé selon l'invention dont le collant reste nul quelles que soient l'humidité relative et la température considérées.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne une composition de mascara selon l'invention comprenant le polymère 1 conforme à l'invention.

**Mascara**

15	Cire d'abeille	10%
	Cire de carnauba	10%
	Acide stéarique	5,6%
	Triéthanolamine	3,1%
	Pigments	5%
20	Polymère de l'invention	6%
	Eau déminéralisée	60,3%

Cette composition de mascara conduit à des dépôts ou fils ayant une bonne tenue en atmosphère humide (80% HR).

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne une composition de fond de teint fluide comprenant le polymère 1 conforme à l'invention.



47

## Fond de teint fluide (émulsion H/E)

Phase huileuse

Huile de Parléam	12%
Cyclopentadiméthylsiloxane	8%

5

Phase aqueuse

Pigments	10%
Polymère de l'invention	8%
Conservateur	0,2%
10 Eau déminéralisée	61,8%

Ce fond de teint fluide conduit à des dépôts ou films ayant une bonne tenue en atmosphère humide (80% HR).

15

REFERENCES

- [1] D. HOURDET et al., Polymer, 1994, vol. 35, n° 12, pages 2624-2630.
- 5 [2] F. L'ALLORET et al., Coll. Polym. Sci., 1995, vol. 273, n° 12, pages 1 163-1 173.
- [3] F. L'ALLORET, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, vol. 52, n° 2, pages 117-128.
- [4] EP-A-0 583 814.
- 10 [5] EP-A-0 629 649.
- [6] WO-A-95 24430.
- [7] US-A-5 939 485.
- [8] WO-A-97 00275.
- [9] WO-A-98 48768.
- 15 [10] WO-A-00 35961.
- [11] Articles de TAYLOR et al., Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry, 1975, 13, 2 551.
- [12] J. BAILEY et al., Journal of Applied Polymer Science, 1959, 1, 56.
- 20 [13] HESKINS et al., Journal of Macromolecular Science, Chemistry A2, 1968, 1 441.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant une phase aqueuse, ladite phase aqueuse comprenant au moins un composé à effet optique, et un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités présentant dans l'eau une température inférieure critique de démixtion LCST, la température de démixtion par chauffage en solution aqueuse desdites unités à LCST étant de 5 à 40°C pour une concentration massique dans l'eau de 1 % à 25% desdites unités.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, dans laquelle la température de démixtion par chauffage en solution aqueuse des unités à LCST du polymère est de 10 à 35°C pour une concentration massique dans l'eau de 1 % à 25% desdites unités.

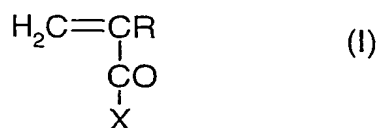
3. Composition cosmétique selon la revendication 1, dans laquelle le polymère se présente sous la forme d'un polymère séquencé (ou blocs) comprenant des séquences constituées d'unités hydrosolubles alternées avec des séquences constituées d'unités à LCST, ou sous la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles ledit squelette étant porteur de greffons constitués d'unités à LCST ; lesdits polymères pouvant être partiellement réticulés.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les unités hydrosolubles sont, en totalité ou en partie, susceptibles d'être obtenues par polymérisation, ou par polycondensation ou encore sont constituées, en

totalité ou en partie, par des polymères naturels ou naturels modifiés.

5. Composition cosmétique selon la revendication 4, dans laquelle les unités hydrosolubles sont, en totalité ou en partie, susceptibles d'être obtenues par polymérisation, notamment radicalaire, d'au moins un monomère choisi parmi les monomères suivants :

- l'acide (méth)acrylique ;
- les monomères vinyliques de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,  
et
- X est choisi parmi :
  - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>), tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de

carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 7 ; et

- les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_4$  et  $-NR_4R_5$  dans lesquels  $R_4$  et  $R_5$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_4 + R_5$  ne dépasse pas 7, lesdits  $R_4$  et  $R_5$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ) ; sulfonique ( $-SO_3^-$ ) ; sulfate ( $-SO_4^-$ ) ; phosphate ( $-PO_4H_2$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) et/ou quaternaire ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) avec  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_4 + R_5 + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 7 ;

- l'anhydride maléique ;  
- l'acide itaconique ;  
- l'alcool vinylique de formule  $CH_2=CHOH$  ;  
- l'acétate de vinyle de formule  $CH_2=CH-OCOCH_3$  ;

- les N-vinyllactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;

- les vinyléthers de formule  $CH_2=CHOR_6$  dans laquelle  $R_6$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

- les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ;

et

5                   - la vinylacétamide.

6. Composition cosmétique selon la revendication 4, dans laquelle les unités hydrosolubles du polymère sont constituées en totalité ou en partie par des polycondensats ou par des polymères naturels ou

10 naturels modifiés choisis parmi un ou plusieurs des composants suivants :

- les polyuréthannes hydrosolubles ;
- la gomme de xanthane ;
- les alginates et leurs dérivés tels que

15 l'alginate de propylèneglycol ;

- les dérivés de cellulose et notamment la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée ;

20                   - les galactomannanes et leurs dérivés tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, et le chlorure de guar hydroxypropyl triméthyl ammonium ; et

25                   - la polyéthylène-imine.

7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, dans laquelle les unités hydrosolubles du polymère ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles

30 constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé, ou une masse molaire allant de 500 g/mole à

100 000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle les unités à  
5 LCST du polymère sont constituées d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les polymères suivants :

- les polyéthers tels que le polyoxyde d'éthylène (POE), le polyoxyde de propylène (POP), et les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et  
10 d'oxyde de propylène (OP) ;

- les polyvinylméthyléthers ;

- les dérivés polymériques ou copolymériques N-substitués de l'acrylamide ayant des unités à LCST ; et

15 - le polyvinylcaprolactame et les copolymères de vinyl caprolactame.

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle les unités à LCST du polymère sont constituées de polyoxyde de propylène (POP)<sub>n</sub> où n est un nombre entier de 10 à 50  
20 ou de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP), représentés par la formule :

25  $(OE)_m (OP)_n$

dans laquelle m est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et n est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

30 10. Composition cosmétique selon la revendication 9, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST du

polymère est de 500 à 5 300 g/mole, de préférence de 1 500 à 4 000 g/mole.

11. Composition cosmétique selon la revendication 10, dans laquelle les unités à LCST du polymère sont constituées par un dérivé polymérique ou copolymérique N-substitué de l'acrylamide à unité LCST.

12. Composition cosmétique selon la revendication 11, dans laquelle les unités à LCST du polymère sont constituées par un polymère choisi parmi le poly N-isopropylacrylamide, le poly N-éthyl acrylamide et les copolymères de N-isopropylacrylamide ou de N-éthylacrylamide et d'un monomère vinylique choisi parmi les monomères ayant la formule (I) donnée dans la revendication 5, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

13. Composition cosmétique selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST du polymère est de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les unités à LCST du polymère sont constituées par un polyvinylcaprolactame ou un copolymère de vinylcaprolactame et d'un monomère vinylique choisi parmi les monomères répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 5, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses



dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

5           15. Composition cosmétique selon la revendication 14, dans lequel la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

10           16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle la proportion massique des unités à LCST du polymère est de 5 à 70 %, de préférence de 20 à 65 % et mieux encore de 30 à 60 %, par rapport au polymère.

15           17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10%.

20           18. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé à effet optique est choisi parmi les charges, les pigments, les nacres, les agents tenseurs, les polymères matifiants et leurs mélanges.

          19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 qui est une dispersion.

25           20. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 qui est une émulsion huile-dans-l'eau comprenant outre la phase aqueuse, une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse.

30           21. Composition cosmétique selon la revendication 20, dans laquelle la phase aqueuse comprend, en outre, éventuellement un tensioactif émulsionnant.

22. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans laquelle la phase aqueuse comprend éventuellement, en outre, un agent gélifiant à une concentration de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans laquelle la phase aqueuse est constituée par un milieu physiologiquement acceptable.

24. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique, de maquillage ou de soin, susceptible d'être appliquée sur la peau y compris le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les cils, les sourcils, les yeux, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, qui est choisie parmi les fonds de teint, les fards à joues ou à paupières, les mascaras, les produits apportant de la couvrance ou du "soft focus", les produits solaires, et capillaires.

26. Utilisation du polymère tel que décrit dans la revendication 1, pour annuler ou diminuer le pouvoir collant superficiel d'un film ou dépôt obtenu à partir d'une composition à effet optique contenant ledit polymère.

27. Utilisation du polymère tel que décrit selon la revendication 1 pour maintenir la tenue d'un film ou dépôt obtenu à partir d'une composition à effet optique contenant ledit polymère.

28. Utilisation selon la revendication 25 ou 26, dans laquelle ledit film ou dépôt est exposé à une atmosphère chaude et/ou humide.

29. Utilisation selon la revendication 27, dans laquelle l'humidité relative (HR) de ladite atmosphère est de 40 à 95%.

30. Utilisation selon la revendication 27 ou 28, dans laquelle la température de ladite atmosphère est de 25 à 45°C.

31. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, pour estomper les imperfections du relief de la peau et/ou pour camoufler les microreliefs, les rides, les ridules et/ou les pores de la peau.

32. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, pour le maquillage de la peau, des cils, des lèvres et/ou des cheveux.

33. Procédé de traitement cosmétique de la peau, destiné à lui apporter un aspect mat et/ou à camoufler les défauts du relief de la peau, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 02/00122

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 A61K7/48 A61K7/032 A61K7/021		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HOURDET D ET AL: "Synthesis of thermoassociative copolymers" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 38, no. 10, 1 May 1997 (1997-05-01), pages 2535-2547, XP004059755 ISSN: 0032-3861	
A	EP 0 998 905 A (OREAL) 10 May 2000 (2000-05-10)	
A	EP 0 754 446 A (OREAL) 22 January 1997 (1997-01-22)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  27 May 2002		Date of mailing of the international search report  03/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 02/00122

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0998905	A	10-05-2000	FR 2783707 A1	31-03-2000
			AT 208180 T	15-11-2001
			BR 9904540 A	14-11-2000
			CN 1252262 A	10-05-2000
			DE 69900430 D1	13-12-2001
			DE 69900430 T2	02-05-2002
			EP 0998905 A1	10-05-2000
			JP 2000095644 A	04-04-2000
EP 0754446	A	22-01-1997	FR 2736826 A1	24-01-1997
			AU 683601 B2	13-11-1997
			AU 5834796 A	06-03-1997
			CA 2181738 A1	21-01-1997
			EP 0754446 A2	22-01-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde internationale No  
PCT/FR 02/00122

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    A61K7/48    A61K7/032    A61K7/021		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	HOURDET D ET AL: "Synthesis of thermoassociative copolymers" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 38, no. 10, 1 mai 1997 (1997-05-01), pages 2535-2547, XP004059755 ISSN: 0032-3861	
A	EP 0 998 905 A (OREAL) 10 mai 2000 (2000-05-10)	
A	EP 0 754 446 A (OREAL) 22 janvier 1997 (1997-01-22)	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 mai 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">03/06/2002</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Stienon, P</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Numéro internationale No

PCT/FR 02/00122

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0998905	A	10-05-2000	FR 2783707 A1	31-03-2000
			AT 208180 T	15-11-2001
			BR 9904540 A	14-11-2000
			CN 1252262 A	10-05-2000
			DE 69900430 D1	13-12-2001
			DE 69900430 T2	02-05-2002
			EP 0998905 A1	10-05-2000
			JP 2000095644 A	04-04-2000
EP 0754446	A	22-01-1997	FR 2736826 A1	24-01-1997
			AU 683601 B2	13-11-1997
			AU 5834796 A	06-03-1997
			CA 2181738 A1	21-01-1997
			EP 0754446 A2	22-01-1997





# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 598366  
FR 0100481

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>HOURET D ET AL: "Synthesis of thermoassociative copolymers" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 38, no. 10, 1 mai 1997 (1997-05-01), pages 2535-2547, XP004059755 ISSN: 0032-3861</p>		<p>A61K7/02 A61K7/06 A61K7/42 A61K7/48</p>
A	<p>EP 0 998 905 A (OREAL) 10 mai 2000 (2000-05-10)</p>		
A	<p>EP 0 754 446 A (OREAL) 22 janvier 1997 (1997-01-22)</p>		
			<p><b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b></p>
			<p>A61K</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 octobre 2001		Stienon, P	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# **ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100481 FA 598366**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-10-2001  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0998905      A	10-05-2000	FR 2783707 A1	31-03-2000
		BR 9904540 A	14-11-2000
		CN 1252262 A	10-05-2000
		EP 0998905 A1	10-05-2000
		JP 2000095644 A	04-04-2000
EP 0754446      A	22-01-1997	FR 2736826 A1	24-01-1997
		AU 683601 B2	13-11-1997
		AU 5834796 A	06-03-1997
		CA 2181738 A1	21-01-1997
		EP 0754446 A2	22-01-1997

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REQUETE PCT

Projet (NON destiné à la présentation) imprimé le 08.02.2002 09:09:55 AM

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale No.	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT	
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.92 (mis à jour 01.01.2002)
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	SP 19070 PA
I	Titre de l'invention	COMPOSITIONS A EFFET OPTIQUE, NOTAMMENT COSMETIQUES
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour	Tous les Etats désignés sauf US
II-4	Nom	L'OREAL
II-5	Adresse:	Société Anonyme 14 rue Royale F-75008 PARIS France
II-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
II-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
II-8	No. de téléphone	01 47 56 70 00
II-9	No de télécopieur:	01 47 56 73 88
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant et inventeur
III-1-2	Déposant pour	US seulement
III-1-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	L'ALLORET, Florence
III-1-5	Adresse:	43 rue Boussingault F-75013 PARIS France
III-1-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-1-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE PCT**

2/4

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 14.01.2002 10:15:35 AM

SP 19070 PA

III-2	Dép sant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Déposant et inventeur
III-2-2	Déposant pour	US seulement
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	MAMANE, Maurice
III-2-5	Adresse:	20 rue Etienne Dolet F-94600 CHOISY LE ROI France
III-2-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-2-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
IV-1	Mandataire ; Représentant commun ou adresse pour la correspondance. La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	POULIN, Gérard
IV-1-2	Adresse:	c/o BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux F-75008 PARIS France
IV-1-3	No. de téléphone	01.53.83.94.00
IV-1-4	No de télécopieur:	01.45.63.83.33
IV-1-5	Courrier électronique:	brevets.patents@spi-brevatome-groupe.fr
V	Désignation d'Etats	
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## REQUETE PCT

SP 19070 PA

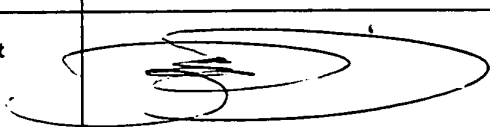
Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 14.01.2002 10:15:35 AM

V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW	
V-5	<b>Déclaration concernant les désignations de précaution</b> Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.		
V-6	Exclusion(s) des désignations de précaution	NEANT	
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure		
VI-1-1	Date de dépôt	15 janvier 2001 (15.01.2001)	
VI-1-2	Numéro	01 00481	
VI-1-3	Pays	FR	
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VII-2	<b>Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche</b> VII-2-1 Date VII-2-2 Numéro VII-2-3 Pays (ou office régional)	23 octobre 2001 (23.10.2001) FA 598366 EP	
VIII	Déclarations	Nombre de déclarations	
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-	
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-	
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-	
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des Etats-Unis d'Amérique)	-	
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 14.01.2002 10:15:35 AM

<b>IX</b>	<b>Bordereau</b>	<b>Nombre de feuilles</b>	<b>Dossier(s) électronique(s) joint(s)</b>
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	<b>4</b>	-
IX-2	Description	<b>48</b>	-
IX-3	Revendications	<b>9</b>	-
IX-4	Abrégé	<b>1</b>	<b>EZABST00.TXT</b>
IX-5	Dessins	<b>0</b>	-
IX-7	<b>TOTAL</b>	<b>62</b>	
	<b>Eléments joints</b>	<b>Document(s) papier joint(s)</b>	<b>Dossier(s) électronique(s) joint(s)</b>
IX-8	Feuille de calcul des taxes	✓	-
IX-13	Document(s) de priorité	<b>Elément(s) VI-1</b>	-
IX-17	Disquette PCT-EASY	-	<b>Disquette</b>
IX-18	Autre (préciser) :	<b>LISTE DES MANDATAIRES BREVALEX</b>	-
IX-19	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé		
IX-20	Langue de dépôt de la demande internationale	<b>français</b>	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun		
X-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	<b>POULIN, Gérard</b>	

## RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins:	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	<b>ISA/EP</b>
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

## RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Original (pour PRÉSENTATION) - imprimé le 14.01.2002 10:15:35 AM

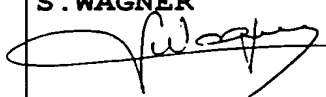
(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur		
0-1	Demande internationale No.		
0-2	Timbre à date de l'office récepteur		
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT		
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.92 (mis à jour 01.03.2001)	
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	SP 19070 PA	
2	Déposant	L'OREAL, et al.	
12	Calcul des taxes prescrites	Montant total des taxes/multiplicateur	Montant total (EUR)
12-1	Taxe de transmission T	⇒	60.98
12-2	Taxe de recherche S	⇒	945
12-3	Taxe internationale Taxe de base (30 premières feuilles) b1	444	
12-4	Feuilles suivantes	32	
12-5	Montant additionnel (X)	10	
12-6	Montant total additionnel b2	320	
12-7	b1 + b2 = B	764	
12-8	Taxes de désignation Nombre de désignations indiquées dans la demande internationale	90	
12-9	Nombre de taxes de désignation dues (maximum 6)	6	
12-10	Montant de la taxe de désignation (X)	96	
12-11	Montant total des taxes de désignation D	576	
12-12	Réduction de taxe PCT-EASY R	-137	
12-13	Montant total de la taxe internationale (B+D-R) I	⇒	1 203
12-17	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P)	⇒	2 208.98
12-19	Mode de paiement	autorisation de débiter un compte de dépôt	
12-20	Instructions concernant le compte de dépôt L'office récepteur:	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)	
12-20-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus.	✓	
12-20-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.	✓	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)**

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 14.01.2002 10:15:35 AM

12-21	Compte de dépôt No.	714
12-22	Date	14 janvier 2002 (14.01.2002)
12-23	Nom et signature	S. WAGNER 

**MESSAGES DE VALIDATION ET REMARQUES**

13-2-7	Messages de validation Bordereau	Jaune! Le pouvoir ou une copie du pouvoir général devra être fourni à moins que tous les déposants signent la requête.
		Vert? La demande internationale ne contient pas de dessins. Prière de vérifier.
13-2-9	Messages de validation Paiement	Vert? Prière de vérifier que vous avez bien un compte de dépôt auprès de l'office récepteur.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**